PCT

WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C04B 41/48, C08G 18/08, E01C 13/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 00/06521

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

10. Februar 2000 (10.02.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/05384

A1

(22) Internationales Anmeldedatum:

27. Juli 1999 (27.07.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 33 819.8

28. Juli 1998 (28.07.98)

DF.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): CONICA TECHNIK AG [CH/CH]; Industriestrasse 26, CH-8207 Schaffhausen (CH). SKW TROSTBERG AKTIENGE-SELLSCHAFT [DE/DE]; Dr.-Albert-Frank-Strasse 32, D-83308 Trostberg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TEMME, Werner [DE/DE]; Im Schloßgarten 5, D-78244 Bietingen (DE). BERGS, Ralph [DE/DE]; Steiner Weg 53, D-78244 Gottmadingen (DE). HÄBERLE, Hans [DE/DE]; Bergstrasse 34, D-78244 Gottmadingen (DE). MAIER, Alois [DE/DE]; Maderlechnerstrasse 7, D-84549 Engelsberg (DE).

(74) Anwalt: HOFFMANN . EITLE; Arabellastrasse 4, D-81925 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.



(54) Title: USE OF AQUEOUS POLYURETHANE DISPERSIONS IN FORMULATIONS FOR SPORTS FLOOR COVERINGS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON WÄSSRIGEN POLYURETHAN-DISPERSIONEN IN FORMULIERUNGEN FÜR SPORT-BODENBELÄGE

(57) Abstract

The invention relates to the use of aqueous, isocyanate-free, polyurethane dispersions with a solid content of ≥30 wt.% and a solvent content of ≤10 wt.% in sports floor coverings. The inventive polyurethane dispersions are particularly suitable for use as bonding agents for elastic coatings, spray coatings or flow coatings on elastic or rigid undersurfaces, adhesion promoters or primary coatings, fillers for sealing pores, adhesives for gluing pre-fabricated plastic coatings or for sealing sports floor coverings. The inventive polyurethane dispersions are environmentally friendly and easy to manufacture. They are also partly characterised by improved product features, e.g. mechanical properties, UV resistance and colour stability, with respect to the corresponding sports floor coverings.

(57) Zusammenfassung

Es wird die Verwendung von wäßrigen, isocyanatfreien Polyurethan-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ≥30 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von ≤10 Gew.-% in Formulierungen für Sportbodenbeläge beschrieben. Die entsprechenden Polyurethan-Dispersionen eignen sich hierbei insbesondere als Bindemittel für Elastikschichten, als Spritz- oder Verlaufsbeschichtung auf elastische oder starre Untergründe, als Haftvermittler oder Grundierung, als Spachtelmassen für den Porenverschluß, als Klebstoff zur Verklebung von vorgefertigten Elastikschichten oder für die Versiegelung von Sportbodenbelägen. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Polyurethan-Dispersionen sind nicht nur umweltfreundlicher und leichter verarbeitbar, sondern zeichnen sich darüber hinaus auch teilweise durch verbesserte Produkteigenschaften der entsprechenden Sportbodenbeläge, wie z.B. mechanische Eigenschaften, UV-Beständigkeit sowie Farbstabilität, aus.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	Fi	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
ВВ	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	ΙE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	18	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
Cυ	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 00/06521 PCT/EP99/05384

Verwendung von wäßrigen Polyurethan-Dispersionen in Formulierungen für Sportbodenbeläge

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Polyurethan-Dispersionen in Formulierungen für Sportbodenbeläge.

- Gemäß dem Stand der Technik werden üblicherweise Polyurethan-Flüssigkunststoffe zur Herstellung von Leichtathletiklaufbahnen, Schulsportanlagen, Mehrzwecksportbelägen, Tennis- oder Ballspielanlagen, Elastikschichten unter Kunstrasen, Spielplätzen, Gehwegen,
- 15 Kleinspielflächen, Sporthallen, Leichtathletikhallen und Mehrzwecksporthallen eingesetzt. Je nach Anforderungen können wasserdurchlässige oder wasserundurchlässige Beläge konstruiert werden.
- Polyurethanbasierende Sportbodenbeläge für den Außen- und Innenbereich können auf verschiedenen Untergründen wie Asphalt, zementgebundenen Untergründen, Holz und Holzestrich hergestellt werden. Im einzelnen handelt es sich um Belagsaufbauten bestehend aus Polyurethanprepolymeren mit freien
- Isocyanatgruppen, die entweder einkomponentig feuchtigkeitshärtend oder zweikomponentig mit einer auf Polyol und/oder Amin basierenden Formulierung in einem definierten Mischungsverhältnis aushärten.
- Im einzelnen handelt es sich hierbei um folgende nachfolgend näher beschriebene Produkte, die in den Formulierungen für Sportbodenbeläge zum Einsatz kommen:
 - 1) Bindemittel für Elastikschichten
- 35 2) Haftvermittler und Grundierungen
 - 3) Spritzbeschichtungen
 - 4) Verlaufsbeschichtungen
 - 5) Spachtelmassen

- 6) Klebstoffe
- 7) Versiegelungen

1) Bindemittel für Elastikschichten

Es handelt sich in der Regel um Polyurethanprepolymere aus höherfunktionellen Polyalkoholen (z. B. Polyether und/oder Polyesteralkohole) und höherfunktionellen Isocyanaten (z. B. MDI, TDI, IPDI, HDI). Sie sind i. a. feuchtigkeitshärtend, d. h. sie härten mit Luftfeuchtigkeit unter Ausbildung von Harnstoffbrücken zu mehr oder weniger elastischen Filmen aus. Bei der Herstellung von Sportbodenbelägen sind vor allem Bindemittel zur Bindung von Gummigranulaten von Interesse. Für Basisschichten werden vor allem schwarzes Recyclinggranulat oder -fasern, für sichtbare Oberflächen vorzugsweise farbiges EPDM-Granulat eingesetzt.

Bei den Elastikschichten unterscheidet man folgende Systeme:

- Gummigranulat- oder -faserbeläge im weitesten Sinne, hergestellt aus z. B. Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)-,

 Ethylen-Propylen-Dien-Copolymer (EPDM)-, EthylenVinylacetat-Copolymer (EVA)- oder Recycling-Granulat der Körnung 0,5 bis 50 mm oder aus Fasern der Länge 0,1 bis 50 mm. Verwendung finden diese Beläge als Oberfläche für z. B. Ballspielanlagen, Schulsportanlagen,

 Leichtathletiklaufbahnen oder Tennisbeläge oder aber als nicht sichtbare, überbaute Elastikschicht für wasserdurchoder -undurchlässige Sportbeläge oder auch Kunstrasenbeläge.
- Gummigranulat-Splitt-Beläge, hergestellt aus z. B. SBR-, EPDM-, EVA- oder Recycling-Granulat der Körnung 0,5 bis 50 mm oder aus Fasern der Länge 0,1 bis 50 mm sowie mineralischen Zuschlagstoffen der Körnung 1 bis 20 mm. Verwendet werden diese Beschichtungen als elastische Tragschicht vor allem unter Kunstrasen aber auch als Gehwegbelag.

- Beläge anderer granulierter Materialien wie Kork, PVC, Polyethylen, PU-Schaum, Verbundschaum oder deren Fasern.
- Kombi-Beläge aus Recycling- und synthetisch hergestellten Granulaten oder Fasern.
 - Granulatbeläge mit UV-beständiger Versiegelung

2) Haftvermittler und Grundierungen

Um eine ausreichende Haftung von Sportbodenbelägen auf Untergründen wie Asphalt, zementgebundenen Untergründen, Holz oder Holzestrich zu erhalten, ist es oft notwendig, vor der Konstruktion eines Sportbodens einen Haftvermittler oder eine Grundierung zu applizieren.

Wie bei den Bindemitteln handelt es sich in der Regel um feuchtigkeitshärtende Polyurethanprepolymere, die zur besseren Penetration in den Untergrund in der Regel erhebliche Mengen organische Lösemittel enthalten.

Es werden auch zweikomponentig härtende Haftvermittler oder Grundierungen verwendet, wobei Polyisocyanate oder Prepolymere in einem vorgegebenen Mischungsverhältnis mit einer auf Polyol basierenden Formulierung ausgehärtet werden. Auch lösemittelfreie Haftvermittler oder Grundierungen sind bekannt.

25

30

5

3) Spritzbeschichtungen

Auf Asphalt, vorzugsweise aber auf elastischen Untergründen wie auf mit Polyurethan-Bindemittel gebundenen Gummigranulatmatten, können in der Regel mit Zuschlagstoffen (z. B. Gummigranulat kleiner Körnung) gefüllte Polyurethanbeschichtungen spritzend appliziert werden. Dabei werden i. a. wasserdurchlässige, durch vorherige Abspachtelung des Untergrundes aber auch wasserundurchlässige Strukturbeläge erhalten.

Sowohl ein- als auch zweikomponentig formulierte
Strukturspritzbeschichtungen sind gewöhnlich
feuchtigkeitshärtend und enthalten zur Gewährleistung einer
guten Verspritzbarkeit erhebliche Mengen organischer

WO 00/06521 PCT/EP99/05384

Lösemittel. Die auf dem Markt befindlichen Polyurethan-Spritzbeschichtungen enthalten neben den beschriebenen reaktiven Substanzen und Lösemitteln auch Füllstoffe, Pigmente, Katalysatoren und thixotropierende Agentien.

5

Bei den Spritzbeschichtungen wird zwischen folgenden Systemen unterschieden:

10

• Direkte Verspritzung der ungefüllten Spritzbeschichtung auf vorgehend definierte, bauseits (durch gängige Einbaufertiger) hergestellte oder auch vorgefertigte Elastikschicht oder andere Untergründe (z. B. Asphalt, zementgebundene Untergründe, Holz); eventuell anschließend mit einem elastischen Granulat (z. B. EPDM) oberflächlich definiert oder im Überschuß abgestreut.

15

20

25

• Verspritzung der zu 5 bis 80 Gew.-% mit Struktur-Füllstoffen (wie SBR-, EPDM- oder PVC-Granulat, PU-Schnitzel) gefüllten Spritzbeschichtung auf vorgehend definierte, bauseits (durch gängige Einbaufertiger) hergestellte oder auch vorgefertigte Elastikschicht oder andere Untergründe (z. B. Asphalt, zementgebundene Untergründe, Holz). Der entstehende i. a. wasserdurchlässige Sportbodenbelag findet Verwendung für Leichtathletiklaufbahnen, Schulsportanlagen und Ballspielanlagen.

• Vor Applikation der zu 5 bis 80 Gew.-% mit Struktur-Füllstoffen (wie SBR-, EPDM- oder PVC-Granulat, PU-

30

35

Schnitzel) gefüllten Spritzbeschichtung wird die Oberfläche der vorgehend definierten, bauseits (durch gängige Einbaufertiger) hergestellten oder auch vorgefertigten Elastikschicht mit einem Spachtelmaterial für den Porenschluß geschlossen. Es entsteht ein wasserundurchlässiger Sportbodenbelag, der für Leichtathletiklaufbahnen, Schulsport- und Ballspielanlagen verwendet werden kann.

20

25

30

35

4) Verlaufsbeschichtungen

abgestreut werden.

Verlaufsbeschichtungen können nach evtl. Auftragen eines Haftvermittlers direkt auf Asphalt, zementgebundene Untergründe, Holz, Holzestrich, begehbare Polyurethanbeschichtungen oder auch abgespachtelte Gummigranulatmatten appliziert werden. Die Oberfläche kann später zum Schutz mit einer Versiegelung versehen oder auch (im noch flüssigen Zustand) im Überschuß mit Gummigranulat

Stand der Technik sind zweikomponentig härtende
Polyurethanbeschichtungen, bei denen eine Komponente
gewöhnlich aus einem oder mehreren höherfunktionellen
Polyalkoholen (z. B. Polyether- und/oder Polyesteralkohole),
Füllstoffen, Pigmenten, Katalysatoren und Additiven zur
Einstellung von Entlüftung, Verlauf und Absetzverhalten
besteht. Die Isocyanat-Komponente ist i. a. ein aromatisches
Polyurethan-Prepolymer. In der Regel sind PolyurethanVerlaufsbeschichtungen lösemittelfrei, gelegentlich aber
weichmacherhaltig formuliert.

Bei den Verlaufsbeschichtungen unterscheidet man zwischen folgenden Systemen:

- Direkte Applikation der Verlaufsbeschichtung auf eine zuvor mit einem Spachtelmaterial geschlossene, vorgehend definierte, bauseits (durch gängige Einbaufertiger) hergestellte oder auch vorgefertigte Elastikschicht. Eventuell kann anschließend mit einem elastischen Granulat (z. B. EPDM) oberflächlich (definiert oder im Überschuß) abgestreut werden; weiterhin ist es möglich, die Oberfläche (glatt oder abgestreut) mit einer pigmentierten oder unpigmentierten Polyurethan-basierenden Versiegelung zu schützen. Diese wasserundurchlässige Belagsart findet weitverbreitet Verwendung für spikefeste Leichtathletiklaufbahnen oder Mehrzwecksportanlagen, aber auch Sporthallenböden.
 - Auf die mit einem Spachtelmaterial geschlossene, vorgehend definierte Elastikschicht kann die Polyurethanbeschichtung

auch nach Abmischung mit 5 bis 80 Gew.-% Gummigranulat der Körnung 0,1 bis 10 mm direkt durch z. B. Rollen, Spritzen oder Rakeln appliziert werden. Eine nachträgliche Oberflächenversiegelung ist möglich.

5

• Einschichtig applizierte Verlaufsbeschichtungen mit glatter, versiegelter oder durch ein Einstreugranulat strukturierter Oberfläche. Einsatz finden derartige Systeme vor allem für Ballspiel- oder Tennisanlagen.

10

15

 Mehrschichtig applizierte Verlaufsbeschichtungen mit glatter, versiegelter oder durch ein Einstreugranulat strukturierter, u. U. ebenfalls versiegelter Oberfläche. Jede Einzelschicht kann, muß aber nicht, mit einem Struktur-Füllmaterial abgestreut werden. Einsatz finden derartige Systeme für Leichtathletiklaufbahnen, Mehrzwecksportanlagen, aber auch für Mehrzweck- und Leichtathletik-Sporthallen.

20 5) Spachtelmassen

Spachtelmassen erlauben einen Porenverschluß von vorgefertigten oder ortseingebauten Gummigranulatbelägen oder anderen Untergründen für die nachfolgende Applikation einer Verlaufsbeschichtung oder für die Konstruktion von

- wasserundurchlässigen Strukturspritzbeschichtungen.
 Die auf dem Markt befindlichen Spachtelmassen sind
 zweikomponentig formuliert. Die A-Komponente besteht i. a.
 aus ein oder mehreren höherfunktionellen Polyalkoholen (z. B.
 Polyether- und/oder Polyesteralkohole), Füllstoffen,
- Pigmenten, Katalysatoren und Thixotropierungsmitteln; die B-Komponente ist ein Polyisocyanat oder ein Polyurethan-Prepolymer auf Basis eines aromatischen Isocyanats. In der Regel sind Polyurethan-Spachtelmassen lösemittelfrei formuliert.

35

6) Klebstoffe

Klebstoffe dienen bei der Herstellung von Sportbodenbelägen vor allem zur Verklebung von Elastikmatten, z.B.

WO 00/06521

vorgefertigten Gummigranulatmatten, auf Asphalt und zementgebundenen Untergründen. Klebstoffe lassen sich einkomponentig feuchtigkeitshärtend oder zweikomponentig formulieren. Sie enthalten neben Füllstoffen, Haftvermittlern und Katalysatoren, im Zweikomponentenfall auch höherfunktionelle Polyalkohole (z. B. Polyether- und/oder Polyesteralkohole). Das Isocyanat ist polyfunktioneller Natur und stellt oftmals ein aromatisches Polyurethan-Prepolymer dar. Auch Weichmacher oder Lösemittel können Formulierungsbestandteile sein.

10

7) Versiegelungen

Versiegelungen werden in vielen Systemen bei der Herstellung von Sportbodenbelägen im letzten Arbeitsgang zur Erhöhung von Verschleißfestigkeit, Witterungsbeständigkeit, 15 Farbtonbeständigkeit oder Chemikalienbeständigkeit bzw. zur Einstellung von Glanz und Rutschfestigkeit appliziert. Versiegelungen werden in der Regel zweikomponentig formuliert und enthalten in der A-Komponente neben Polyalkoholen (z. B. Polyether- und/oder Polyesteralkohole), Mattierungsmitteln, 20 Pigmenten, Additiven zur Einstellung von Entlüftung, Verlauf und Absetzverhalten erhebliche Mengen organischen Lösemittels. Die Härter-Komponente besteht i. a. aus modifizierten aliphatischen Isocyanaten.

25

30

35

5

Nachteilig bei allen diesen Formulierungskomponenten auf Polyurethan-Basis ist die Tatsache, daß diese Produkte isocyanathaltig sind und teilweise große Mengen an Lösemittel enthalten, so daß von diesen Komponenten ein erhebliches Gefahrenpotential für Mensch und Umwelt ausgeht, weshalb bei deren Verarbeitung besondere Umweltschutz- und Sicherheitsmaßnahmen erforderlich sind. Außerdem härten diese isocyanathaltigen Formulierungen bei tiefen Temperaturen äußerst langsam aus und erreichen durch die Nebenreaktion mit Luftfeuchtigkeit oftmals nur ein vermindertes Eigenschaftsniveau.

15

20

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde. Formulierungskomponenten für Sportbodenbeläge auf Polyurethan-Basis zu entwickeln, welche die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweisen, sondern sich sowohl durch qute Umweltverträglichkeit als auch durch eine verbesserte Verarbeitbarkeit auszeichnen. Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man wäßrige, isocyanatfreie Polyurethan-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ≥ 30 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von ≤ 10 Gew.-% in Formulierungen für Sportbodenbeläge verwendet. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß diese Polyurethan-Dispersionen nicht nur umweltfreundlicher und leichter verarbeitbar sind, sondern darüber hinaus auch teilweise verbesserte Produkteigenschaften der entsprechenden Sportbodenbeläge, wie z. B. mechanische Eigenschaften (Zuafestiakeit, Dehnung), UV-Beständigkeit sowie Farbstabilität, ermöglichen. Außerdem können bei der Applikation höhere Schichtdicken aufgetragen werden im

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wäßrigen, isocyanatfreien Polyurethan-Dispersionen weisen einen Feststoffgehalt von ≥ 30 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-%, und einen

Vergleich zu den isocyanathaltigen luftfeuchtigkeitshärtenden

Systemen, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Lösemittelgehalt von ≤ 10 Gew.-%, insbesondere von < 5 Gew.-%, auf. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die entsprechenden Polyurethan-Dispersionen in lösemittelfreier Form eingesetzt. Im Sinne der Anmeldung bedeutet der Begriff "isocyanatfrei", daß der Isocyanatgehalt der lösemittelfreien Polyurethan-Dispersion < 0,1 %, bevorzugt < 0,01 % beträgt. Besonders bevorzugt enthält die lösemittelfreie Polyurethan-dispersion überhaupt kein Isocyanat.</p>

Die bevorzugte mittlere Partikelgröße des Polyurethanpolymers 35 beträgt 100 bis 500 nm, vorzugsweise 200 bis 400 nm, wobei sich die entsprechenden Angaben auf Messungen mit Hilfe der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) beziehen. Das

10

30

35

entsprechende Polyurethanpolymer weist in der Regel eine mittlere Molekularmasse von 25 000 bis 100 000 Dalton auf. Die entsprechenden Angaben beziehen sich auf das Zahlenmittel $M_{\rm n}$ und Messung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC).

Derartige wäßrige Polyurethan-Dispersionen sind bereits bekannt, wobei die bevorzugte lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion sowie deren Herstellung in der deutschen Patentanmeldung 198 12 751.0 beschrieben sind. Das Herstellungsverfahren ist hierbei dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) 10 bis 50 Gew.-% einer höhermolekularen Polyol-Komponente (A) (i) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 250 15 bis 20 000 Dalton sowie ggf. 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen Polyol-Komponente (A) (ii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekularmasse von 60 bis 250 Dalton mit 5 20 bis 25 Gew.-% einer Polyisocyanat-Komponente (B), bestehend aus mindestens einem Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren aliphatischen oder aromatischen Isocyanat-Gruppen ggf. in Gegenwart eines Katalysators zu einem Polyurethan-Preaddukt reagieren läßt, danach 25
 - b) das Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% einer niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol-Komponente (A) (iii) mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen vollständig oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können, zum entsprechenden Prepolymer umsetzt,
 - c) das Prepolymer aus Stufe b) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder

- teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen reagieren läßt, anschließend oder gleichzeitig
- d) das neutralisierte Prepolymer aus Stufe c) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser, das ggf. noch 10 bis 70 Gew.-% einer Formulierungs-Komponente (F) bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Weichmachern, Fasermaterialien und sonstigen üblichen Additiven enthält, dispergiert, im Anschluß daran
- e) die Dispersion aus Stufe d) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer

 Kettenverlängerungs-Komponente (D) bestehend aus mindestens
 einem Polyamin mit einer oder mehreren gegenüber

 Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe zur Umsetzung bringt,
 und
- 15 f) ggf. die Dispersion aus Stufe e) mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% einer Kettenstopper-Komponente (E) bestehend aus mindestens einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe reagieren läßt.
- Die Komponente (A) (i) besteht hierbei aus mindestens einem höhermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer mittleren Molekular-Masse (Zahlenmittel $M_{\rm n}$) von 250 bis 20 000 Dalton, und zwar insbesondere auf Basis eines Polyether- und/oder
- Polyester-Polyols. Dabei handelt es sich vorzugsweise um polymere Polyole wie Polyalkylenglykole, aliphatische oder aromatische Polyester, Polycaprolactone, Polycarbonate, Makromonomere, Telechele oder Epoxid-Harze oder Gemische daraus. Polyalkylenglykole werden aus Monomeren wie
- Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran durch Polymerisation in Gegenwart von Bortrifluorid oder durch Polyaddition an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A erhalten. Dabei können auch Gemische der Monomeren gleichzeitig
- oder nacheinander eingesetzt werden. Als geeignete
 Polyalkylenglykole können bspw. Polyethylenglykole,
 Polypropylenglykole (z.B. Voranol-Typen der Fa. Dow), gemischte
 Polyglykole auf Basis Ethylenoxid und Propylenoxid sowie

Polytetramethylenglykole bzw. Polytetrahydrofurane (z.B. PolyTHF 2000 der Fa. BASF) verwendet werden. Als bevorzugt sind lineare bzw. difunktionelle Polypropylenglykole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel $M_{\rm n}$) von 3 000 bis 4 000 Dalton anzusehen. Aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole werden durch Polykondensations-Reaktion und/oder Polyadditions-Reaktion aus zwei- oder mehrwertigen Alkoholen und zwei- oder mehrwertigen Carbonsäuren, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäureestern erhalten. Als geeignete aliphatische oder aromatische Polyester können bspw. Kondensate auf Basis 10 von 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol und 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol sowie 1,6-Hexandisäure bzw. Adipinsäure und 1,3-Benzoldicarbonsäure bzw. Isophthalsäure (z.B. Bester-Typen der Fa. Poliolchimica) 15 eingesetzt werden. Bevorzugt werden lineare bzw. difunktionelle aliphatische oder aromatische Polyester-Polyole mit einer mittleren Molekularmasse (Zahlenmittel $M_{\rm n}$) von 1 000 bis 3 000 Dalton. Polycaprolactone (z.B. Capa-Typen der Fa. Solvay Interox) und Polycarbonate (z.B. Desmophen C 200 der Fa. Bayer) sind ebenfalls zur Gruppe der Polyester zugehörig. Erstere werden durch Umsetzung von Phosgen bzw. aliphatischen oder aromatischen Carbonaten, wie bspw. Diphenylcarbonat oder Diethylcarbonat, mit zwei-oder mehrwertigen Alkoholen erhalten. Letztere werden durch Polyaddition von Lactonen, wie bspw. ϵ -25 Caprolacton, an Starter-Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Amine oder Bisphenol A hergestellt. Denkbar sind auch synthetische Kombinationen von Polyestern, Polycaprolactonen und Polycarbonaten. Ebenfalls geeignet sind Makromonomere, Telechele oder Epoxid-Harze. Bei den Makromonomeren und Telechelen handelt es sich um Polyhydroxyolefine, wie bspw, $\alpha\text{-}\omega\text{-Dihydroxypolybutadiene}$, $\alpha\text{-}\beta\text{-}$ Dihydroxy (meth) acrylsäureester, αω-Dihydroxy (meth) acrylsäureester oder $\alpha\text{-}\omega\text{-}$ Dihydroxypolysiloxane. Bei den Epoxid-Harzen handelt es sich vorzugsweise um Derivate des Bisphenol-35 A-diglycidethers (BADGE).

Die Komponente (A) (ii) besteht hierbei aus mindestens einem niedermolekularen Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer Molekular-Masse von 60 bis 250 Dalton. Als geeignete niedermolekulare Polyole können bspw. 1,2-Ethandiol bzw. Ethylenglykol. 1,2-Propandiol bzw. 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propandiol bzw. 1,3-Propylenglykol, 1,4-Butandiol bzw. 1,4-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol bzw. 1,6-Hexamethylenglykol, 2-Methyl-1,3-propandiol (Handelsname MPDiol Glycol® der Fa. Arco Chemical), 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol bzw. Neopentylglykol, 1,4-Bis-10 (hydroxymethyl)-cyclohexan bzw. Cyclohexandimethanol, 1,2,3-Propantriol bzw. Glycerol, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-1,3propanol bzw. Trimethylolethan, 2-Ethyl-2-hydroxymethyl-1,3propandiol bzw. Trimethylolpropan, 2,2-Bis-(hydroxymethyl)-1,3-15 propandiol bzw. Pentaerythrit eingesetzt werden.

Die Komponente (B) besteht dabei aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat, Polyisocyanat-Derivat oder Polyisocyanat-Homologen mit zwei oder mehreren 20 Isocyanat-Gruppen. Geeignet sind insbesondere die in der Polyurethan-Chemie hinreichend bekannten Polyisocyanate oder Kombinationen daraus. Als geeignete aliphatische Polyisocyanate können bspw. 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (IPDI), Bis-(4isocyanatocyclo-hexyl)-methan $(H_{12}MDI)$, 1,3-Bis-(1-isocyanato-25 1-methyl-ethyl)-benzol (m-TMXDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Als geeignete aromatische Polyisocyanate können beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol (TDI), Bis-(4isocyanatophenyl) -methan (MDI) und ggf. dessen höhere Homologe 30 (Polymeric MDI) bzw. technische Isomeren-Gemische der einzelnen aromatischen Polyisocyanate eingesetzt werden. Weiterhin sind auch die sogenannten "Lackpolyisocyanate" auf Basis von Bis-(4isocyanatocyclo-hexyl)-methan (H₁₂MDI), 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 1-Isocyanato-5-isocyanatomethyl-3,3,5-trimethyl-35 cyclohexan (IPDI) grundsätzlich geeignet. Der Begriff "Lackpolyisocyanate" kennzeichnet Allophanat-, Biuret-,

Carbodiimid-, Isocyanurat-, Uretdion-, Urethan-Gruppen

20

aufweisende Derivate dieser Diisocyanate, bei denen der Rest-Gehalt an monomeren Diisocyanaten dem Stand der Technik entsprechend auf ein Minimum reduziert wurde. Daneben können auch noch modifizierte Polyisocyanate eingesetzt werden, die beispielsweise durch hydrophile Modifizierung von "Lackpolyisocyanaten" auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan (HDI) zugänglich sind. Die aliphatischen Polyisocyanate sind gegenüber den aromatischen Polyisocyanaten zu bevorzugen. Weiterhin werden Polyisocyanate mit Isocyanat-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität bevorzugt.

Die Durchführung der Reaktionsstufe a) ist im Hinblick auf die Reaktionsbedingungen relativ unkritisch. Vorzugsweise erfolgt die Bildung des Polyurethan-Preaddukts in der Weise, daß die Komponente (B) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Gemisch aus den Komponenten (A) (i) und ggf. (A) (ii) zugesetzt bzw. zudosiert wird oder alternativ dazu das Gemisch der Komponente (A) (i) und ggf. (A) (ii) innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden der Komponente (B) zugesetzt bzw. zudosiert wird.

Das bevorzugte NCO/OH-Equivalent-Verhältnis der Komponenten (A) (Polyole) und (B) (Polyisocyanate) wird auf einen Wert von 1,5 bis 2,5, insbesondere jedoch 1,8 bis 2,2, eingestellt. Der Reaktions-Ansatz wird unter Ausnutzung der Exothermie der Polyadditions-Reaktion bis zum Erreichen des berechneten bzw. theoretischen NCO-Gehaltes bei 60 bis 120 °C, bevorzugt jedoch bei 80 bis 100 °C, unter Inertgas-Atmosphäre gerührt. Die erforderlichen Reaktions-Zeiten liegen im Bereich von einigen Stunden und werden durch Reaktions-Parameter wie die Reaktivität der Komponenten, die Stöchiometrie der Komponenten und die Temperatur beeinflußt.

Die Umsetzung der Komponenten (A) und (B) in der Reaktionsstufe
a) kann in Gegenwart eines für Polyadditions-Reaktionen an
Polyisocyanaten üblichen Katalysator-Systems erfolgen. Bei
Bedarf erfolgt ein Zusatz dieser Katalysatoren in Mengen von
0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf den Reaktions-Ansatz.

Gebräuchliche Katalysatoren für Polyadditions-Reaktionen an Polyisocyanate sind bspw. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat (DBTL), Triethylamin, Zinn(II)-octoat, 1,4-Diaza-bicyclo[2,2,2]octan (DABCO), 1,4-Diaza-bicyclo[3,2,0]-5-nonen (DBN), 1,5-Diaza-bicyclo[5,4,0]-7-undecen (DBU).

In der nachfolgenden Reaktionsstufe b) erfolgt die Umsetzung des Polyurethan-Preadduks aus Stufe a) mit 0,5 bis 5 Gew.-% der Komponente (A) (iii) zum entsprechenden Prepolymer, wobei die vorzugsweise feingemahlene Polyol-Komponente (A) (iii) mit einer Teilchengröße < 150 μ m innerhalb eines Zeitraumes von einigen Minuten bis zu einigen Stunden dem Polyurethan-Preaddukt aus Stufe a) zugesetzt bzw. zudosiert wird.

Die Komponente (A) (iii) besteht aus mindestens einem 15 niedermolekularen und anionisch modifizierbaren Polyol mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Hydroxyl-Gruppen und einer oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten inerten Carboxyl-Gruppen, die in Gegenwart von Basen ganz oder teilweise in Carboxylat-Gruppen überführt werden können. Als 20 niedermolekulare und anionisch modifizierbare Polyole können bspw. 2-Hydroxymethyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolessigsäure, 2-Hydroxymethyl-2-methyl-3hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure, 2-Hydroxymethyl-2-ethyl-3-hydroxypropansäure bzw. 25 Dimethylolbuttersäure, 2-Hydroxymethyl-2-propyl-3hydroxypropansäure bzw. Dimethylolvaleriansäure, Citronensäure. Weinsäure eingesetzt werden. Bevorzugt werden Bishydroxyalkancarbonsäuren mit einer Molekularmasse von 100 30 bis 200 Dalton eingesetzt und vorzugsweise 2-Hydroxymethyl-2methyl-3-hydroxypropansäure bzw. Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA® der Fa. Mallinckrodt).

Polyadditions-Reaktionen zur Herstellung derartiger

Polyurethan-Prepolymere erfordern hohe NCO/OH-EquivalentVerhältnisse insbesondere von 1,5 bis 2,5, vorzugsweise 1,8 bis 2,2. Zudem werden vorzugsweise Polyisocyanate mit IsocyanatGruppen unterschiedlicher Reaktivität eingesetzt, um engere

10

20

25

30

Molekular-Massen-Verteilungen mit geringerer Uneinheitlichkeit zu erhalten. Dementsprechend werden Polyurethan-Prepolymere mit linearer Struktur bevorzugt, die sich aus difunktionellen Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten zusammensetzen.

Die Herstellung der Prepolymere entsprechend Reaktionsstufe b) erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von 60 bis 120 °C, insbesondere bei 80 bis 100 °C.

Die Viskosität der Polyurethan-Prepolymere ist relativ niedrig und weitgehend unabhängig von der Struktur der verwendeten Polyol- und Polyisocyanat-Komponenten. Ein Zusatz von Lösemitteln zur Viskositätsverminderung oder zur Verbesserung der Dispergier-Eigenschaften der Polyurethan-Prepolymere ist daher nicht erforderlich. Die besondere Struktur der

15 Prepolymere ermöglicht die Herstellung von Produkten mit außerordentlich hohen Feststoff-Gehalten. Außerdem werden aufgrund der gleichmäßigen Verteilung der Carboxyl- bzw. Carboxylat-Gruppen über das Polyurethan-Polymer nur geringe Ladungsdichten für die Stabilisierung der entsprechenden Polyurethan-Dispersionen benötigt.

Das Polyurethan-Prepolymer aus Stufe b) wird in der nachfolgenden Reaktions-Stufe c) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Neutralisations-Komponente (C) zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen umgesetzt (direkte Neutralisation). Die Neutralisations-Komponente (C) ist vorzugsweise in einer solchen Menge vorhanden, daß der Neutralisations-Grad bezogen auf die freien Carboxyl-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 70 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 80 bis 90 Equivalent-%, liegt. Bei der Neutralisation werden aus den Carboxyl-Gruppen Carboxylat-Gruppen gebildet, die zur anionischen Modifizierung bzw. Stabilisierung der Polyurethan-Dispersion dienen. Die Reaktions-Stufe c) wird bei einer Temperatur von 40 bis 60 °C , vorzugsweise bei ca. 50 °C durchgeführt. Alternativ dazu kann die Neutralisations-Komponente (C) auch gemäß Stufe d) im Dispergier-Medium vorgelegt werden.

Die Neutralisations-Komponente (C) besteht aus einer oder mehreren Basen, die zur vollständigen oder teilweisen Neutralisation der Carboxyl-Gruppen dienen. Als geeignete Basen können tertiäre Amine wie N,N-Dimethylethanolamin, N-Methyl-5 diethanolamin, Triethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N-Methyl-diisopropanolamin, Triisopropylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, Triethylamin, Ammoniak oder Alkalihydroxide wie Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid eingesetzt werden. Bevorzugt werden tertiäre Amine und insbesondere

Triethylamin eingesetzt.

Das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer aus Stufe c) wird in der nachfolgenden Reaktions-Stufe d) in 10 bis 60 Gew.-% Wasser, das ggf. noch 10 bis 70 Gew.-% einer Formulierungs-Komponente (F) bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, 15 Weichmachern, Fasermaterialien, Dispergierhilfsmitteln, Rheologiehilfsmitteln, Entschäumern, Haftvermittlern, Frostschutzmitteln, Flammschutzmitteln, Bakteriziden, Fungiziden, Konservierungsmitteln oder weiteren Polymeren bzw. Polymer-Dispersionen, dispergiert. Bei der Dispergierung wird 20 das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium überführt und bildet dabei eine Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus. Das neutralisierte Polyurethan-Prepolymer bildet dabei Micellen, die an der Oberfläche stabilisierende Carboxylat-Gruppen und im Inneren reaktive Isocyanat-Gruppen 25 aufweisen. Alle kationischen Gegen-Ionen zu den anionischen Carboxylat-Gruppen sind im Dispergier-Medium gelöst. Die Begriffe "Dispergierung" bzw. "Dispersion" beinhalten, daß neben dispergierten Komponenten mit micellarer Struktur auch solvatisierte und/oder suspendierte Komponenten enthalten sein 30 können. Für die Überführung des Polyurethan-Prepolymers in die wäßrige Phase kann entweder das Polyurethan-Prepolymer in das Dispergier-Medium oder das Dispergier-Medium in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt werden. Die Reaktionsstufe d) wird bei einer Temperatur von 30 bis 50 °C , vorzugsweise bei ca. 40 °C, durchgeführt.

Zu der beschriebenen Vorgehensweise existieren noch weitere Alternativen. Die Stufen c) und d) können in der Weise zusammengefaßt werden, daß die Neutralisations-Komponente (C) dem Wasser zugesetzt wird, in dem das nicht neutralisierte Polyurethan-Prepolymer entsprechend Reaktionstufe d) dispergiert wird (indirekte Neutralisation). Die Formulierungs-Komponente (F) kann vor der Dispergierung gemäß Reaktionsstufe d) ganz oder teilweise in das Polyurethan-Prepolymer eingerührt werden, falls das Herstellungsverfahren dadurch nicht beeinträchtigt wird.

Die Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe d) wird in der anschließenden Reaktionsstufe e) mit 0,25 bis 2,5 Gew.-% einer Kettenverlängerungs-Komponente (D) und ggf. in der Reaktionsstufe f) mit 0,05 bis 0,5 Gew.-% einer Kettenstopper-Komponente (E) umgesetzt.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (D) besteht aus mindestens einem Polyamin mit zwei oder mehreren gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppen. Geeignete Polyamine sind beispielsweise Adipinsäuredihydrazid, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Dipropylentriamin, Hexamethylendiamin, Hydrazin, Isophorondiamin, N-(2-Aminoethyl)-2-aminoethanol, Addukte aus Salzen der 2-Acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS) und Ethylendiamin oder beliebige Kombination dieser Polyamine. Bevorzugt werden difunktionelle primäre Amine und insbesondere 1,2-Diaminoethan bzw. Ethylendiamin eingesetzt.

30

10

15

Die Kettenstopper-Komponente (E) besteht aus mindestens einem Monoamin mit einer gegenüber Polyisocyanaten reaktiven Amino-Gruppe. Geeignete Monoamine sind beispielsweise Ethylamin, Diethylamin,

n-Propylamin, Di-n-propylamin, Isopropylamin, Diisopropylamin, n-Butylamin, Di-n-butylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Isopropanolamin, Diisopropanolamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin oder beliebige Kombinationen dieser Polyamine.

Bevorzugt werden monofunktionelle primäre Amine und insbesondere 2-Aminopropan bzw. Isopropylamin eingesetzt.

Die Kettenverlängerungs-Komponente (D) wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenverlängerungs-Grad bezogen auf die freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 50 bis 100 Equivalent-%, vorzugsweise bei 70 bis 80 Equivalent-%, liegt. Die Kettenstopper-Komponente (E) wird ggf. in einer solchen Menge eingesetzt, daß der Kettenstoppungs-Grad bezogen auf die 10 freien Isocyanat-Gruppen des Polyurethan-Prepolymers bei 1 bis 20 Equivalent-%, vorzugsweise bei 5 bis 10 Equivalent-%, liegt. Bei Verwendung der Kettenverlängerungs-Komponente (D) und der Kettenstopper-Komponente (E) können die Komponenten entweder nacheinander oder gleichzeitig bzw. als Gemisch der 15 Polyurethan-Prepolymer-Dispersion aus Stufe d) zugesetzt werden. Die Kettenverlängerung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Aufbau der Molekularmasse innerhalb der Micellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion hoher Molekular-Masse. Die Kettenverlängerungs-20 Komponente (D) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Die Kettenstoppung der Polyurethan-Prepolymer-Dispersion führt zum Abbruch des Aufbaus der Molekularmasse innerhalb der Micellen und zur Bildung einer Polyurethan-Polyharnstoff-Dispersion mit geringerer Molekular-25 Masse. Die Kettenstopper-Komponente (E) reagiert dabei mit reaktiven Isocyanat-Gruppen wesentlich rascher als Wasser. Im Anschluß an die Reaktions-Stufen e) und f) können evtl. noch vorhandene freie Isocyanat-Gruppen mit Wasser vollständig 30 kettenverlängert werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäß vorgeschlagenen wäßrigen, isocyanatfreien Polyurethan-Dispersionen können alle bisherigen Polyurethan-basierenden Produkte bei der Formulierung von Sportbodenbelägen ersetzt werden. Die Formulierung dieser Produkte ist ausgehend von den Polyurethan-Dispersionen durch Dispergieren von Füllstoffen oder Pigmenten bzw. Vermischen mit flüssigen Bestandteilen möglich. Alternativ hierzu kann auch

15

25

30

35

eine "in situ-Formulierung" direkt bei der Herstellung der Polyurethan-Dispersion durchgeführt werden, d. h. in destilliertes Wasser werden zunächst Füllstoffe und Pigmente und anschließend das Polyurethanpolymer eindispergiert. Auf diese Weise können die Füllstoffe in die Polyurethan-Teilchen eingebunden werden und man erhält besonders hochwertige Produkte mit geringem Absetzverhalten. Bei den in situ formulierten Polyurethan-Dispersionen werden außerdem außerordentlich hohe Feststoffgehalte bei vergleichsweise niedrigen Viskositäten erzielt, was bei einer konventionellen Formulierung der reinen Polyurethan-Dispersionen nicht möglich wäre.

Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wäßrigen Polyurethan-Dispersionen eignen sich insbesondere als Formulierungskomponenten bei der Herstellung von Sportbodenbelägen, insbesondere bei folgenden Anwendungen:

- 1. Als Bindemittel für Elastikschichten bestehend aus

 Gummigranulaten oder Fasern, die insbesondere aus SBR-,

 EPDM-, EVA- oder Recycling-Granulat der Körnung 0,5 bis

 50 mm oder aus Fasern der Länge 0,1 bis 50 mm hergestellt

 sind. Ggf. können diese Elastikschichten noch mineralische

 Zuschlagstoffe der Körnung 1 bis 20 mm enthalten.
 - 2. Für Spritzbeschichtungen auf elastischen (z. B. Gummigranulatmatten) oder starren Untergründen (z. B. Asphalt), die ggf. noch 5 bis 80 Gew.-% an Strukturfüllstoffen (wie z.B. SBR-, EPDM- oder PVC-Granulat, PU-Schnitzel) enthalten können.
 - 3. Als Verlaufsbeschichtungen auf elastischen (z.B. Gummigranulatmatten) oder starren Untergründen (Asphalt oder Beton), wobei die Applikation ein- oder mehrschichtig sowie ggf. mit Einstreugranulat (insbesondere EPDM-Granulat, 1 bis 4 mm) erfolgen kann.

20

- 4. Als Haftvermittler oder Grundierung auf die Untergründe (wie z. B. Asphalt, zementgebundene Untergründe, Holz oder Holzestrich) von Sportbodenbelägen.
- 5 5. Als Spachtelmassen für den Porenverschluß von Untergründen (bspw. vorgefertigten oder ortseingebauten Gummigranulatbelägen) von Sportbodenbelägen für die nachfolgende Applikation einer Verlaufsbeschichtung oder für die Konstruktion von wasserundurchlässigen Strukturspritzbeschichtungen.
 - 6. Als Klebstoffe zur Verklebung von vorgefertigten Elastikschichten (z.B. vorgefertigte Gummigranulatmatten) auf Asphalt oder zementgebundenen Untergründen von Sportbodenbelägen.
 - 7. Für die Versiegelung (ggf. in pigmentierter Form) von Sportbodenbelägen zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit, Witterungsbeständigkeit, Farbtonbeständigkeit oder Chemikalienbeständigkeit bzw. zur Einstellung von Glanz und Rutschfestigkeit.

Durch Einsatz von UV-Stabilisatoren vom Typ der sterisch gehinderten Amine in Konzentrationen von 0,1 bis 1,0 Gew.-%

bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung kann die Kreidungs- und Dauerwasserbeständigkeit (Warmwasser von ca. 50 °C) von Formulierungen auf Basis von Polyurethan-Dispersionen wesentlich erhöht werden. Dies konnte eindeutig in einem speziell für diesen Zweck konzipierten Gerät in einem Extremklima (intensive UV-Strahlung, erhöhte Temperatur, gleichzeitige Beregnung) nachgewiesen werden. Auch bei auf gleiche Weise geschützten konventionellen (isocyanathaltige) Beschichtungen konnte eine deutliche Verbesserung erreicht werden.

Bei den verwendeten UV-Stabilisatoren handelt es sich um Systeme vom HALS-Typ (Hindered Amine Light Stabilizer), wie z.B 1,2,2,6,6-Pentamethyl-4-piperidinylester der Dekandisäure (HALS I) oder 2,2,6,6-Tetramethyl-1-isooctyloxy-4-piperidinylester

der Dekandisäure (HALS II). Bevorzugt werden HALS-I-Typen eingesetzt. In Kombination mit UV-Stabilisatoren vom HALS-Typ können daneben auch UV-Absorber, wie z.B. substituierte Hydroxyphenylbenzotriazole, Hydroxybenzophenone, Hydroxyphenyls-triazine, und Antioxantidantien, wie z.B. substituierte 2,6-Di-tert-butylphenole, verwendet werden.

Die erfindungsgemäß formulierten Polyurethan-Dispersionen können hierbei je nach Anwendung in Schichten mit einer Gesamtdicke von 0,1 bis 50 mm auf die elastischen oder starren Untergründe aufgebracht werden. Hierzu sind in der Regel 0,1 bis 10,0 kg der formulierten Polyurethan-Dispersion pro m² der zu beschichtenden Fläche und pro Arbeitsgang notwendig.

Obgleich die erfindungsgemäß vorgeschlagenen formulierten Polyurethan-Dispersionen in ein- oder zweikomponentiger Form zum Einsatz kommen können, ist die einkomponentige Form wegen der besseren Handhabbarkeit als bevorzugt anzusehen.

Darüberhinaus ist es prinzipiell auch möglich, Abmischungen von Polyurethan-Dispersionen mit konventionellen Polymer-Dispersionen als Bindemittel innerhalb von Formulierungen für Sportbodenbeläge einzusetzen. Bei diesen Polymer-Dispersion handelt es sich um wäßrige Emulsionspolymerisate auf Basis von ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie z.B. (Meth)acrylate, Styrol, Vinylacetat.

Neben dieser verbesserten Verarbeitbarkeit sowie der sehr guten Umweltverträglichkeit ermöglichen die erfindungsgemäß vorgeschlagenen wäßrigen Polyurethan-Dispersionen noch folgende vorteilhafte Produkteigenschaften im Hinblick auf die entsprechenden Sportbodenbeläge:

- Mechanische Eigenschaften (Zugfestigkeit, Dehnung) von Produktfilmen sind wider Erwarten mindestens gleich, im allgemeinen sogar deutlich besser als bei isocyanathaltigen Systemen.
- Durch Variation der Polyurethan-Dispersion ist ein breites Eigenschaftsspektrum der Produkte einstellbar, so daß auch

10

deutlich weichere Beläge als mit herkömmlichen Ausgangsstoffen zugänglich sind.

- Alle Systeme zeigen eine sehr gute UV- und Farbstabilität, so daß bei nicht überschichteten, farbigen Elastikschichten auf eine Versiegelung verzichtet werden kann. Marktübliche, konventionelle Systeme zeigen eine deutlich verringerte UVund Witterungsbeständigkeit.
- Bei der Applikation können höhere Schichtdicken aufgetragen werden als bei isocyanathaltigen luftfeuchtigkeitshärtenden Systemen.
- Die Viskosität besitzt eine geringere Temperaturabhängigkeit als dies bei konventionellen Systemen der Fall ist.
- Die Hydrolysestabilität ist auch ohne Nachvernetzung unerwartet hoch.
- Uneingeschränkte Haftung innerhalb der einzelnen Schichten der oben genannten Systeme ist gegeben.
 - Verglichen mit herkömmlichen Systemen ist eine höhere Farbbrillianz bei geringerer Neigung zur Kreidung zu verzeichnen.
- Die Formulierungen für Haftvermittler, Verlaufsbeschichtung, Spritzbeschichtung, Bindemittel, Klebstoff und Spachtelmaterial wurden im Aussenbereich verarbeitet. Haltbarkeit, UV-Beständigkeit, Lagenhaftung, Wasserbeständigkeit, Witterungsbeständigkeit etc. konnten in der Realität beurteilt werden. Die im Labor erhaltenen Ergebnisse konnten bestätigt werden.
 - Bei der Strukturspritzbeschichtung erfolgt die Trocknung eines Spritzganges (ca. 2-6 h je nach Bedingungen) signifikant schneller als bei marktüblichen lösemittel- und
- isocyanathaltigen Strukturspritzbeschichtungen (~24 h). Dies hat zur Konsequenz, daß Flächen geeigneter Grösse problemlos an einem Tag in zwei Spritzgängen beschichtet werden können. Für den Verarbeiter bedeutet dies eine enorme Zeitersparnis, woraus eine Verbilligung des Einbaus resultiert. Dies ist besonders für Kleinflächen (< 2000 m²) von großer Bedeutung.
- Die außerordentlich guten mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen auf Basis Polyurethan-Dispersionen erlauben

WO 00/06521 PCT/EP99/05384

23

auch die Konzipierung neuer Systeme mit deutlich geringeren Schichtstärken für den Sportaußen- und -innenbereich.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Herstellungsbeispiele A.1 bis A.3

Ethylendiamin kettenverlängert.

Beispiel A.1

- 90 °C gerührt.

30

Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylenglykol 1000

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein Gemisch aus 100,00 g eines Polypropylenglykols mit einer Hydroxyl-Zahl von 112,2 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P1000 der Fa. Dow) und 59,39 g Isophorondiisocyanat (Handelsname Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80

Nach Zugabe von 4,50 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure

(Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde
die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter
gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH =
2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.
Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt
von 6,88 Gew.-% (Theorie: 6,85 Gew.-%) gefunden.
Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90
Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.
160,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in
110,77 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend
zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew%
рН	6,90
Viskosität - Brookfield	40 mPa·s (20°C)
Mittlere Partikel- Größe	339 nm

Beispiel A.2

5

15

Lösungsmittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis eines Polycarbonat-Polyols der Molekularmasse 2000 Dalton

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer,
Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein
Gemisch aus 100,00 g eines Polycarbonat-Polyols mit einer
Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Desmophen C 200
der Fa. Bayer) und 47,09 g Isophorondiisocyanat (Handelsname
Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80
bis 90 °C gerührt. Nach Zugabe von 7,50 g fein gemahlener
Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt)
zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung
bei 80 - 90 °C weiter gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt
erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde
acidimetrisch verfolgt. Nach Abschluß der PolyadditionsReaktion wurde ein NCO-Gehalt von 5,76 Gew.-% (Theorie: 5,79
Gew.-%) gefunden.

Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90
Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.
155,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in
106,62 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend
zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an
Ethylendiamin kettenverlängert.

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.			
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew%			
рН	7,0			
Viskosität - Brookfield	6 mPa·s (20°C)			
Mittlere Partikel- Größe	232 nm			

Beispiel A.3

Lösemittelfreie Polyurethan-Dispersion mit hohem Feststoff-Gehalt auf Basis von Polypropylenglykol 2000

In einem Vierhalskolben ausgerüstet mit KPG-Rührer,
Rückflußkühler, Thermometer und Stickstoff-Deckung wurde ein
Gemisch aus 100,00 g eines Polypropylenglykols mit einer
Hydroxyl-Zahl von 56,1 mg KOH·g⁻¹ (Handelsname Voranol P2000
der Fa. Dow) und 35,49 g Isophorondiisocyanat (Handelsname
Vestanat IPDI der Fa. Hüls) unter Stickstoff-Deckung 2 h bei 80
- 90 °C gerührt.

Nach Zugabe von 4,00 g fein gemahlener Dimethylolpropionsäure (Handelsname DMPA der Fa. Mallinckrodt) zu dem Preaddukt wurde die Mischung unter Stickstoff-Deckung bei 80 - 90 °C weiter

gerührt, bis der berechnete NCO-Gehalt erreicht wurde (NCO/OH = 2,00). Der Verlauf der Reaktion wurde acidimetrisch verfolgt.

Nach Abschluß der Polyadditions-Reaktion wurde ein NCO-Gehalt von 4,86 Gew.-% (Theorie: 4,81 Gew.-%) gefunden.

Nach dem Abkühlen auf 50°C wurde das Prepolymer mit 90

20 Equivalent-% an Triethylamin direkt neutralisiert.
140,00 g des Prepolymers wurden dann unter intensivem Rühren in
95,85 g demineralisiertem Wasser dispergiert und anschließend
zum Aufbau der Polyurethan-Dispersion mit 80 Equivalent-% an
Ethylendiamin kettenverlängert.

25

Es wurde eine stabile Polyurethan-Dispersion mit folgender Charakteristik erhalten:

Aussehen	milchig-weiße Flüssigk.
Feststoff-Gehalt	ca. 60 Gew%
рН	7,41
Viskosität - Brookfield	75 mPa·s (20°C)
Mittlere Partikel- Größe	309 nm

Formulierungsbeispiele B.1 bis B.9

Die prozentualen Angaben beziehen sich jeweils auf Gew.-%

Beispiel B.1

5 Bindemittel für Elastikschichten

- (1) 46,9 % Polyurethan-Dispersion A.1
- (2) 51,3 % Polyurethan-Dispersion A.2
- (3) 0,5 % Entlüftungsmittel (Gemisch schaumzerstörender

Polysiloxane)

- (4) 1,0 % Netzmittel (Silicontensid)
- (5) 0,3 % Polyurethan-Verdicker
- Alle Komponenten sind flüssig und werden in der oben angegebenen Reihenfolge miteinander vermischt. Nach Zugabe des PU-Verdickers wird mit langsamer Schergeschwindigkeit dispergiert, bis im System keine Viskositätszunahme mehr feststellbar ist.

20

10

Eigenschaften:

Viskosität bei 20 °C: 4 000 mPas Zugfestigkeit eines Films: 22 N/mm² Bruchdehnung eines Films: 500 %

25 Weiterreißfestigkeit eines Films: 30 N/mm²

Typische Werte eines konventionellen 1K-Bindemittels (z. B. Conipur 322):

4 000 mPas; 15 N/mm^2 , 400 %

Beispiel B.2 Haftvermittler

5

30

- (1) 70,0 % Polyurethan-Dispersion A.1
- (2) 27,0 % entmineralisiertes Wasser
- (3) 2,0 % Netzmittel (Silicontensid)
- (4) 1,0 % Entlüfter (Gemisch schaumzerstörnder Polysiloxane)
- 10 Alle Komponenten sind flüssig und werden in der oben angegebenen Reihenfolge miteinander vermischt und dann mit langsamer Schergeschwindigkeit dispergiert.

Eigenschaften:

15 Viskosität bei 20 °C:

40 mPas

Beispiel B.3 Strukturspritzbeschichtung (Variante 1)

20	(1)	71,5	왕	Polyurethan-Dispersion A. 1
	(2)	0,6	ૄ	Netzmittel (Silicontensid)
	(3)	0,5	%	Dispergieradditiv (Copolymer mit
				pigmentaffinen Gruppen)
	(4)	0,3	%	Entlüftungsmittel (Gemisch
25				schaumzerstörender Polysiloxane)
	(5)	24,0	બ	Füllstoff (Calciumcarbonat)
	(6)	2,0	%	Pigment (Eisenoxide)
	(7)	1,0	ૄ	pyrogene Kieselsäure
	(8)	0,1	%	Polyurethan-Verdicker

Die flüssigen Komponenten (1) bis (4) werden vorgelegt und 5 min homogenisiert. Anschließend werden (5), (6) und (7) bei hoher Schergeschwindigkeit eindispergiert. Nach 10 min erfolgt Zugabe von (8) und Dispersion bis zum Erreichen der

35 Endviskosität. Dabei darf die Temperatur der Formulierung 40 °C nicht übersteigen.

Eigenschaften:

Viskosität bei 20 °C:

Zugfestigkeit eines Films:

Bruchdehnung eines Films:

3 000 mPas

16 N/mm²

300 %

Weiterreißfestigkeit eines Films: 25 N/mm²

Typische-Werte einer konventionellen 1K- (z. B. Conipur 217) oder 2K-Spritzbeschichtung (z. B. Conipur 216): 1 000 mPas; 8 N/mm², 400 %

Beispiel B.4

10

20

Strukturspritzbeschichtung (Variante 2)

Alternativ kann diese Formulierung auch gebrauchsfertig, d. h. bereits in Abmischung mit dem sonst vor Ort zugegebenen Spritzgranulat formuliert werden, was das Handling an der Baustelle erheblich vereinfacht. Hier ist vor der Applikation lediglich eine kurze Homogenisierung des Gemisches notwendig.

20	(1	42,8	6	Polyurethan-Dispersion A. 1
	(2)	0,4	%	Netzmittel (Silicontensid)
	(3)	0,3	%	Dispergieradditiv (Copolymer mit
				pigmentaffinen Gruppen)
	(4)	0,2	%	Entlüftungsmittel (Gemisch
25				schaumzerstörender Polysiloxane)
	(5)	14,4	용	Füllstoff (Calciumcarbonat)
	(6)	1,2	%	Pigment (Eisenoxide)
	(7)	0,6	%	pyrogene Kieselsäure
	(8)	0,1	૾ૢ	Polyurethan-Verdicker
30	(9)	40,0	%	EPDM-Granulat der Körnung 0,5 bis 1,5 mm

Die Formulierung der Basiskomponenten (1) bis (8) erfolgt nach der in Beispiel B.3 beschriebenen Vorgehensweise. Das Gummigranulat (9) wird dann in die fertige Formulierung vorsichtig eingerührt.

Beispiel B.5: Verlaufsbeschichtung

	(1) 65,7 %	Polyurethan-Dispersion A. 1
5	(2) 1,0 %	Netzmittel (Silicontensid)
	(3) 0,5 %	Dispergieradditiv (Copolymer mit
		pigmentaffinen Gruppen)
	(4) 0,3 %	Entlüftungsmittel (Gemisch
		schaumzerstörender Polysiloxane)
10	(5) 30,0 %	Füllstoff (Glimmer)
	(6) 2,0 %	Pigment (Eisenoxide)
	(7) 0,5 %	pyrogene Kieselsäure

Die flüssigen Komponenten (1) bis (4) werden vorgelegt und 5 min homogenisiert. Unter Rühren werden (5), (6) und (7) zugegeben. Die Mischung wird 20 min dispergiert, wobei die Temperatur 40 °C nicht übersteigen darf.

Eigenschaften:

Viskosität bei 20 °C: 2 700 mPas Zugfestigkeit eines Films: 13 N/mm² Bruchdehnung eines Films: 250 % Weiterreißfestigkeit eines Films: 35 N/mm²

Typische Werte einer konventionellen 2K-Verlaufsbeschichtung
(z. B. Conipur 210):
3 600 mPas (Gemisch); 2 N/mm², 150 %

Beispiel B.6:

30 Spachtelmasse

(1) 58,5 % Polyurethan-Dispersion A. 1
(2) 0,2 % Dispergieradditiv (Copolymer mit pigmentaffinen Gruppen)

35 (3) 0,4 % Entlüftungsmittel (Gemisch schaumzerstörender Polysiloxane)
(4) 37,7 % Füllstoff (Schwerspat)
(5) 2,0 % Pigment (Eisenoxide)

- (6) 1,0 % pyrogene Kieselsäure
- (7) 0,2 % Polyurethan-Verdicker

Die flüssigen Komponenten (1) bis (3) werden vorgelegt und 5 min homogenisiert. Anschließend werden (5) und 10 min später (6) und (7) bei hoher Schergeschwindigkeit eindispergiert, bis das System seine Endviskosität erreicht hat. Dabei darf die Temperatur der Formulierung 40 °C nicht übersteigen.

10 Eigenschaften:

Viskosität bei 20 °C: thixotrop Zugfestigkeit eines Films: 6 N/mm² Bruchdehnung eines Films: 130 %

Typische Werte eines konventionellen 2K-Spachtelmaterials (z. B. Conipur 203):

thixotrop; 3,5 N/mm², 80 %

Beispiel B.7:

20 Klebstoff

25

35

- (1) 60,0 % Polyurethan-Dispersion A. 1
- (2) 0,5 % Netzmittel (Silicontensid)
- (3) 0,5 % Entlüftungsmittel (Gemisch schaumzerstörender Polysiloxane)
- (4) 38,9 % Füllstoff (Schwerspat)
- (5) 0,1 % Polyurethan-Verdicker

Die flüssigen Komponenten (1) bis (3) werden vorgelegt und 5
min bei niedriger Schergeschwindigkeit homogenisiert.

Anschließend wird (4) zugegeben und 10 min bei hoher
Schergeschwindigkeit dispergiert. Nach Zugabe von (5) wird bis
zum Erreichen der End-Viskosität dispergiert. Dabei darf die
Temperatur der Formulierung 40 °C nicht übersteigen.

Eigenschaften:

Viskosität bei 20 °C: thixotrop

Zugfestigkeit eines Films: 6 N/mm²

Bruchdehnung eines Films:

130 %

Beispiel B.8:

Versiegelung für Sportaussenbeläge

5

10

20

35

A-Komponente

- (1) 48,7 % Polyurethan-Dispersion A.2
- (2) 47,8 % entmineralisiertes Wasser
- (3) 0,5 % Entlüftungsmittel (Gemisch schaumzerstörender Polysiloxane)
- (4) 3,0 % Mattierungsmittel (agglomerierte Fällungskieselsäure)
- (5) 0,4 % Polyurethan-Verdicker

15 B-Komponente

100% wasseremulgierbares Isocyanat

Die Formulierungsbestandteile (1) bis (5) werden vorgelegt und 20 min bei hoher Schergeschwindigkeit dispergiert. Die Nachvernetzungskomponente wird unmittelbar vor der Applikation unter mäßigem Rühren eingemischt (Mischungsverhältnis 100 : 2). Die Verarbeitungszeit des Systems beträgt ca. 40 min bei 20 °C.

Eigenschaften:

25 Viskosität bei 20 °C:

Trocknung:

ca. 60 s (DIN 4 mm Becher) staubtrocken nach ca. 30 Minuten begehbar nach ca. 16 h

30 Beispiel B.9:

Abmischung aus Polyurethan-Dispersion und Acrylatdispersion in Spachtelmasse

- (1) 65 % Polyurethan-Dispersion A.1
- (2) 19 % Acrylat/Styrol-Dispersion
 - Fa. BASF Acronal S 321 (ca. 58 %)
- (3) 14 % Füllstoff (Kreide, Glimmer)
- (4) 1 % Pigment (z.B. Eisenoxide)

(5) 0,2 % Entlüftungsmittel (Siliconbasis)

(6) 0,2 % Netzmittel

(7) 0,5 % Dispergieradditiv

(8) 0,1 % Polyurethan-Verdicker

Eigenschaften:

5

Viskosität bei 20 °C:

thixotrop

Zugfestigkeit eines Films:

10 N/mm²

Bruchdehnung eines Films:

600 %

Anwendungsbeispiele C.1 bis C.16

Beispiel C.1

Anwendung als Haftvermittler und Bindemittel für

5 Elastikschichten

10 mm wasserdurchlässiger EPDM-Granulatbelag

Untergrund:

Asphalt oder Beton

 0.2 kg/m^2

Haftvermittler auf PU-Dispersionsbasis gemäß

10

Beispiel B.2

 $9,5 \text{ kg/m}^2$

EPDM-Granulat, 1 bis 4 mm

 $3,2 \text{ kg/m}^2$

Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß

Beispiel B.1

Nach Abtrocknung des durch Rollen oder Spritzen applizierten Haftvermittlers wird ein Gemisch aus EPDM-Granulat und Bindemittel zu einem Granulatbelag verdichtet.

Beispiel C.2

20 Anwendung als Bindemittel für Gummigranulat-Splitt-Beläge

35 mm Basislage unter Kunstrasen

Untergrund:

Asphalt oder Beton, auch unbefestigter

Untergrund

25 29,0 kg/m^2

Quarzkies, 3 bis 5 mm oder Splitt, 2 bis 5 mm

 $11,5 \text{ kg/m}^2$

SBR-Granulat-Faser-Gemisch

 3.4 kg/m^2

Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß

Beispiel B.1

30 Beispiel C.3

Anwendung als Haftvermittler und Bindemittel für Kombi-Beläge aus Recycling- und EPDM-Granulat

15 mm zweischichtiger Kombinationsbelag (9 und 6 mm)

35 Untergrund:

Asphalt oder Beton

 0.2 kg/m^2

Haftvermittler auf PU-Dispersionsbasis gemäß

Beispiel B.2

 5.9 kg/m^2

SBR-Granulat, 1 bis 4 mm

1,9 kg/m²
Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß
Beispiel B.1

6,0 kg/m²
EPDM-Granulat, 1 bis 3 mm

1,9 kg/m²
Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß
Beispiel B.1

Eine analog Beispiel C.1 hergestellte Elastikschicht aus SBR-Granulat wird mit einer weiteren Schicht aus EPDM-Granulat überbaut.

10

5

Beispiel C.4

Anwendung als Spritzbeschichtung

13 mm wasserdurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf

15 Gummigranulatdecke

Asphalt oder Beton Untergrund: 0.2 kg/m^2 Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur 70 $6,9 \text{ kg/m}^2$ SBR-Granulat, 1 bis 4 mm 1.5 kg/m^2 Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B. 20 Conipur 322 $1,2 \text{ kg/m}^2$ Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem. Beispiel B.3 0.8 kg/m^2 EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

25

Auf eine installierte und begehbare Gummigranulatdecke wird in zwei Arbeitsgängen ein Gemisch aus Spritzbeschichtung und EPDM-Granulat kleiner Körnung aufgespritzt.

30 - Zugfestigkeit: 0,55 N/mm²; Bruchdehnung: 45 %

Beispiel C.5

Anwendung als Haftvermittler, Bindemittel und Spritzbeschichtung

35

13 mm wasserdurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf Gummigranulatdecke

Untergrund: Asphalt oder Beton

0.2 kg/m^2	Haftvermittler auf PU-Dispersionsbasis gemäß
	Beispiel B.2
6,9 kg/m ²	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
$2,3 \text{ kg/m}^2$	Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß
	Beispiel B.1
$1,2 \text{ kg/m}^2$	Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem.
	Beispiel B.3
0.8 kg/m^2	EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

5

Anwendung als Spritzbeschichtung

13 mm wasserundurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf Gummigranulatdecke

		
15	Untergrund:	Asphalt oder Beton
	$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur
		70
	$6,9 \text{ kg/m}^2$	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B.
20		Conipur 322
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial (konventionell), z. B. Conipur
		203
	1.2 kg/m^2	Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem.
		Beispiel B.4
25	0.8 kg/m^2	EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

Um einen wasserundurchlässigen Sportbodenbelag zu erhalten, werden die Poren einer Gummigranulatdecke vor Applikation der Spritzbeschichtung mit einem Spachtelmaterial geschlossen.

Beispiel C.7

30

35

Anwendung als Spachtelmaterial und Spritzbeschichtung

13 mm wasserundurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf Gummigranulatdecke

Untergrund: Asphalt oder Beton 0.2 kg/m^2 Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur 70

	6,9 kg/m²	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B.
		Conipur 322
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsbasis gemäß
5		Beispiel B.6
	$1,2 \text{ kg/m}^2$	Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem.
	-	Beispiel B.3
	0.8 kg/m^2	EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

Anwendung als Haftvermittler, Bindemittel, Spachtelmaterial und Spritzbeschichtung

13 mm wasserundurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf

15 Gummigranulatdecke

	Untergrund:	Asphalt oder Beton
	0,2 kg/m ²	Haftvermittler auf PU-Dispersionsbasis gemäß
		Beispiel B.2
	$6,9 \text{ kg/m}^2$	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
20	2,3 kg/m ²	Bindemittel auf PU-Dispersionsbasis gemäß
		Beispiel B.1
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsbasis gemäß
		Beispiel B.6
	$1,2 \text{ kg/m}^2$	Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem.
25		Beispiel B.3
	0.8 kg/m^2	EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

Beispiel C.9

Anwendung als Verlaufsbeschichtung

7

30

13 mm wasserundurchlässige Verlaufsbeschichtung auf Gummigranulatdecke

	Untergrund:	Asphalt oder Beton		
	$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur		
35		70		
	$6,5 \text{ kg/m}^2$	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm		
	$1,4 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B.		
		Conipur 322		

5

10

$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial (konventionell), z. B. Conipur
	203
$2,5 \text{ kg/m}^2$	Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis
	gem. Beispiel B.5
2.5 kg/m^2	EPDM-Granulat 1 bis 4 mm

Zur Erreichung eines Porenschlußes wird auf eine installierte und begehbare Gummigranulatdecke ein Spachtelmaterial appliziert. Nach Aushärtung wird eine Verlaufsbeschichtung aufgebracht, die im noch flüssigen Zustand mit EPDM-Granulat im Überschuß abgestreut wird. Die nicht eingebundene Menge an EPDM-Granulat wird nach Durchhärtung der Beschichtung abgekehrt und kann erneut verwendet werden.

15 Beispiel C.10

Anwendung als Spachtelmaterial, Verlaufsbeschichtung und Versiegelung

13 mm wasserundurchlässige, versiegelte Verlaufsbeschichtung 20 auf Gummigranulatdecke

	Untergrund:	Asphalt oder Beton
	$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur
	_	70
	$6,5 \text{ kg/m}^2$	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
25	$1,4 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B.
		Conipur 322
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsbasis gemäß
		Beispiel B.6
	$2,5 \text{ kg/m}^2$	Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis
30		gem. Beispiel B.5
	$2,5 \text{ kg/m}^2$	EPDM-Granulat, 1 bis 4 mm
	0.3 kg/m^2	Versiegelung auf PU-Dispersionsbasis gemäß
		Beispiel B.8

35 Ein analog Beispiel C.9 hergestellter Sportbodenbelag wird nach Abkehren des überschüssigen EPDM-Granulats in zwei Spritzgängen versiegelt. Zugfestigkeit: 0,90 N/mm², Bruchdehnung: 62 %

Beispiel C.11

5

Anwendung als Klebstoff, Spachtelmasse und Verlaufsbeschichtung

13 mm wasserundurchlässige Verlaufsbeschichtung auf vorgefertigter Gummigranulatdecke

Untergrund: Asphalt oder Beton 0.2 kg/m^2 Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur 70 10 1.0 kg/m^2 Klebstoff auf PU-Dispersionsbasis gemäß Beispiel B.7 vorgefertigte Gummigranulatmatte, 10 mm 0.5 kg/m^2 Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsbasis gemäß 15 Beispiel B.6 2.5 kg/m^2 Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem. Beispiel B.5 2.5 kg/m^2 EPDM-Granulat, 1 bis 4 mm

Nach Vorbereitung des Untergrundes mit einem Haftvermittler wird auf diesen eine vorgefertigte Gummigranulatmatte geklebt, mit einem Spachtelmaterial ein Porenschluß vorgenommen und in vorgehend beschriebener Weise die Verlaufsbeschichtung appliziert, die mit EPDM-Granulat abgestreut wird.

Beispiel C.12

25

Anwendung als Verlaufsbeschichtung

- 4 bis 5 mm wasserundurchlässiger, versiegelter Massivbelag
 30 Untergrund: Asphalt
- $3 \times 2,0 \text{ kg/m}^2$ Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem. Beispiel B.5
 - 0,3 kg/m² Polyurethan-Versiegelung (glatt oder rutschfest), z. B. Conipur 63 HE, Conipur 64 HE
- Die Verlaufsbeschichtung wird in drei Arbeitsgängen appliziert und nach vollständiger Durchhärtung in zwei Spritzgängen versiegelt.

20

25

Anwendung als Spachtelmaterial, Verlaufsbeschichtung und Versiegelung

5 13 mm wasserundurchlässige, versiegelte Verlaufsbeschichtung auf Gummigranulatdecke

Untergrund: Asphalt $3 \times 3.0 \text{ kg/m}^2$ Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem. Beispiel B.5 10 3 x 2,5 kg/ m^2 Füllgranulat, 1 bis 3 mm 3.0 kg/m^2 Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis gem. Beispiel B.5 $2,5 \text{ kg/m}^2$ EPDM-Granulat, 1 bis 4 mm 0.3 kg/m^2 Versiegelung auf PU-Dispersionsbasis gemäß Beispiel B.8 15

Die Verlaufsbeschichtung wird in drei Arbeitsgängen appliziert, wobei jede Schicht abgestreut und nach erfolgter Aushärtung abgekehrt wird. Eine vierte Lage Verlaufsbeschichtung wird mit EPDM-Granulat abgestreut, der Überschuß nach Aushärtung aufgenommen und die Oberfläche in zwei Spritzgängen versiegelt.

Beispiel C.14 Anwendung als Klebstoff, Spachtelmaterial und Verlaufsbeschichtung in Form einer Dünnbeschichtung

	Untergrund:	Asphalt oder Beton		
	$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z.B. Conipur 70		
	$1,0 \text{ kg/m}^2$	Klebstoff auf PU-Dispersionsbasis gemäß		
30		Beispiel B.7		
		vorgefertigte Gummigranulatmatte, 10 mm		
	$0,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsmasse gemäß		
		Beispiel B.6 (Porenschluss)		
	0,6 kg/m ²	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsmasse gemäß		
35		Beispiel B.6 (Aufrakeln; anschliessend		
		Strukturgebung durch Strukturwalze)		
	150 g/m ² Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsba			
		gemäß Beispiel B.5		

5

Anwendung als Spachtelmaterial und Verlaufsbeschichtung in Form einer Dünnbeschichtung

Untergrund:	Asphalt oder Beton		
$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z.B. Conipur 70		
$6,5 \text{ kg/m}^2$	SBR-Granulat		
$1,4 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z.B.		
10	Conipur 322		
1.5 kg/m^2	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsmasse gemäß		
	Beispiel B.6 (Porenschluss)		
$0,6 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU-Dispersionsmasse gemäß		
	Beispiel B.6 (Aufrakeln; anschliessend		
15	Strukturgebung durch Strukturwalze)		
150 g/m^2	Verlaufsbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis		
	gemäß Beispiel B.5		

Beispiel C.16

20 Anwendung als Spachtelmaterial und Spritzbeschichtung

13 mm wasserundurchlässige Strukturspritzbeschichtung auf Gummigranulatdecke

	Untergrund:	Asphalt oder Beton
25	$0,2 \text{ kg/m}^2$	Haftvermittler (konventionell), z. B. Conipur
		70
	6,9 kg/m ²	SBR-Granulat, 1 bis 4 mm
	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Polyurethan-Bindemittel (konventionell), z. B.
		Conipur 322
30	$1,5 \text{ kg/m}^2$	Spachtelmaterial auf PU- und Acrylat/Styrol-
		Dispersionsbasis gemäß Beispiel B.9
	$1,2 \text{ kg/m}^2$	Spritzbeschichtung auf PU-Dispersionsbasis
		gemäß Beispiel B.3
	0.8 kg/m^2	EPDM-Granulat, 0,5 bis 1,5 mm

5

25

35

Patentansprüche

- Verwendung von wäßrigen, isocyanatfreien Polyurethan-Dispersionen mit einem Feststoffgehalt von ≥ 30 Gew.-% und einem Lösemittelgehalt von ≤ 10 Gew.-% in Formulierungen für Sportbodenbeläge.
- Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
 Feststoffgehalt der Polyurethan-Dispersionen 40 bis 70
 Gew.-% beträgt.
- 3. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen einen Lösemittelgehalt von < 5 Gew.-% aufweisen.
 - 4. Verwendung nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen in lösemittelfreier Form vorliegen.
- 5. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die mittlere Partikelgröße der Micellen der Polyurethan-Polymere 100 bis 500 nm, vorzugsweise 200 bis 400 nm, beträgt.
 - 6. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Polymere eine mittlere Molekularmasse von 25 000 bis 100 000 Dalton besitzen.
- 7. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyurethan-Dispersionen als Bindemittel für Elastikschichten bestehend aus Gummigranulaten oder Fasern sowie ggf. Zuschlagstoffen einsetzt.
 - 8. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen als

Haftvermittler oder Grundierung auf die Untergründe von Sportbodenbelägen aufgebracht werden.

- 9. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch

 gekennzeichnet, daß man die Polyurethan-Dispersionen ggf.

 mit Struktur-Füllstoffen in Form einer Spritzbeschichtung
 auf elastische oder starre Untergründe aufbringt.
- 10. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen als
 Verlaufsbeschichtung auf elastische oder starre Untergründe
 appliziert werden.
- 11. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch

 gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen als

 Spachtelmassen für den Porenverschluß von Untergründen von

 Sportbodenbelägen herangezogen werden.
- 12. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
 20 gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen als
 Klebstoff zur Verklebung von vorgefertigten
 Elastikschichten für Sportbodenbeläge eingesetzt werden.
- 13. Verwendung nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch
 25 gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen ggf. in
 pigmentierter Form für die Versiegelung von
 Sportbodenbelägen herangezogen werden.
- 14. Verwendung nach den Ansprüchen 9, 10 und 13, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Polyurethan-Dispersionen 0,1 bis
 1,0 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse der Formulierung,
 eines UV-Stabilisators auf Basis eines sterisch gehinderten
 Amines enthalten.
- 15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die formulierten Polyurethan-Dispersionen in Schichten mit einer Gesamtdicke von 0,1 bis

50 mm auf die elastischen oder starren Untergründe aufgebracht werden.

- 16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die formulierten Polyurethan-Dispersionen in einer Menge von 0,1 bis 10,0 kg pro m² der zu beschichtenden Fläche und pro Arbeitsgang eingesetzt werden.
- 17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die formulierten Polyurethan-Dispersionen in einkomponentiger Form zum Einsatz kommen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Phal Application No PCT/EP 99/05384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C04B41/48 C08G18/08 E01C13/00				
	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	ation and IPC		
	SEARCHED			
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification COSG CO4B E01C	on symbols)		
Documental	tion searched other than minimum documentation to the extent that s	uch documents are included in the fields sea	arched	
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.	
А	US 5 137 967 A (R.A.BROWN) 11 August 1992 (1992-08-11) claims 1-5,7,14			
А	DE 35 34 165 A (BALSAM SPORTSTÄTTENBAU GMBH) 26 March 1987 (1987-03-26) column 1, line 53 - line 63; claims 1,2,6,7			
A	DE 26 23 534 A (METZELER SCHAUM GMBH) 22 December 1977 (1977-12-22) page 5; claims 2,3		1,7-13, 15	
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in	п аппех.	
	stegories of cited documents :	"T" later document published after the inter or priority date and not in conflict with t	he application but	
consider of the constant of th	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international filling date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or involve an inventive step when the document is taken alone			
citation "O" docum	is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified) ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	"Y" document of particular relevance; the clicannot be considered to involve an involvement is combined with one or more ments, such combination being obvious	entive step when the re other such docu-	
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent fa	amily	
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report	
2	2 November 1999	29/11/1999		
Name and r	Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2			
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Angiolini, D		

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Jornation on patent family members

Intern Anal Application No
PCT/EP 99/05384

Patent documer cited in search rep		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5137967	А	11-08-1992	NONE	
DE 3534165	Α	26-03-1987	NONE	
DE 2623534	Α	22-12-1977	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 99/05384

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C04B41/48 C08G18/08 E01C13/00						
Nach der li	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	the self-the				
1	RCHIERTE GEBIETE	lassifikation and der IPK				
Recherchie IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym C08G C04B E01C	ibole)				
	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,					
	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegnife)			
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
Α	US 5 137 967 A (R.A.BROWN) 11. August 1992 (1992-08-11) Ansprüche 1-5,7,14		1,6			
A	DE 35 34 165 A (BALSAM SPORTSTÄTTENBAU GMBH) 26. März 1987 (1987-03-26) Spalte 1, Zeile 53 - Zeile 63; Ansprüche 1,2,6,7		1,7-13, 15			
Α	DE 26 23 534 A (METZELER SCHAUM GMBH) 22. Dezember 1977 (1977-12-22) Seite 5; Ansprüche 2,3		1,7-13, 15			
Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie				
*Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbencht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie						
"O" Veröffer eine Be "P" Veröffen dem be	unn) kitlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, krudzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach kanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann nicht als auf erfinderischer Tätige werden, wenn die Veröffentlichung mit e Veröffentlichungen dieser Kategorie in v diese Verbindung für einen Fachmann n "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben f	iner oder mehreren anderen /erbindung gebracht wird und aheliegend ist			
	bschlusses der internationalen Recherche 2. November 1999	Absendedatum des internationalen Reci	nerchenberichts			
	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter				
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Angiolini, D				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichun, $_{\rm S}$, die zur selben Patentfamilie gehören

Internal Tales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05384

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5137967	Α	11-08-1992	KEINE	
DE 3534165	Α	26-03-1987	KEINE	
DE 2623534	Α	22-12-1977	KEINE	